

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-289274

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)12月16日  
 B 05 D 7/14 3 0 2 A-8720-4F  
 7/24 3 0 3 T-8720-4F  
 C 25 D 5/26 C-8720-4F  
 7325-4K 審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 加工性に優れた防錆鋼板

⑮ 特 願 昭61-235343

⑯ 出 願 昭61(1986)10月2日

優先権主張 ⑰ 昭61(1986)2月10日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭61-27477

⑳ 発 明 者 野 村 伸 吾 明石市朝霧山手町12-24  
 ㉑ 発 明 者 堺 裕 彦 加古川市加古川町北在家736-1  
 ㉒ 発 明 者 山 本 悦 雄 伊丹市春日丘2-130  
 ㉓ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 丸 木 良 久

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

加工性に優れた防錆鋼板

## 2. 特許請求の範囲

(1) 鋼板上に設けられた亜鉛系めっき層の上に、ウレタン系樹脂および二酸化珪素の複合物質または混合物質を主成分とする皮膜層を設けたことを特徴とする加工性に優れた防錆鋼板。

(2) 鋼板上に設けられた亜鉛系めっき層の上に、ウレタン系樹脂および二酸化珪素の複合物質または混合物質に亜鉛粉末を含有させた物質を主成分とする皮膜層を設けたことを特徴とする加工性に優れた防錆鋼板。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は加工性に優れた防錆鋼板に関し、さらに詳しくは、自動車用車体、家庭用電化製品、建造物用壁体等に用いられる加工性に優れた防錆鋼板に関する。

[従来技術]

従来より防錆鋼板として種々の構成のものが提案され使用されている。例えば、自動車用の車体に用いる場合に、通称、ジंकロメタルと呼ばれている防錆鋼板が使用されているが、これは鋼板上にクロム化合物を含む第1層と亜鉛粉末および樹脂を含むジंकリッチペイントの塗装の第2層からなるもので(以下ジंकリッチ防錆鋼板という。)、耐蝕性が良好で、自動車用鋼板としての条件である電着塗装およびスポット溶接を行なうことができる。

しかしながら、このジंकリッチ防錆鋼板は、以下説明するような問題点がある。

(1) 耐蝕性と電着塗装性を保障するためには上記第2層に亜鉛粉末が80wt%以上含まれているため、プレス加工等の際皮膜が粉末状に剥離し、加工傷の原因となる。

(2) ジंकリッチ皮膜が、例えば10 $\mu$ m以上と厚く塗装されている場合には、亜鉛粉末および樹脂が多量に存在するため、連続スポット溶接による亜鉛および樹脂の燃焼残渣によって電極チップ

が汚染され、チップドレッシング頻度が増大し、作業性の劣化を招来する。

しかし、このような上記のジシクリッチ防錆鋼板の問題点を考慮した防錆鋼板について、特開昭58-098172号公報および特開昭57-108292号公報には、 $1\mu\text{m}$ 程度の有機複合シリケート皮膜を形成した防錆鋼板が提案されているが、これら公報に示されている防錆鋼板は、複合シリケートを主成分とする皮膜中にMo、W、V、Sn、B、Siの酸素酸またはアルコキシドシリケート化合物を含むことを必須としており、また、ウレタン系有機複合シリケートは含まれていない。そして、このような防錆鋼板は厳しい加工条件、例えば、ドロービードテストおよび例えば、電着塗装+中塗り+上塗り等の塗装後の各種密着性テスト等においては、皮膜密着性が充分でないという問題がある。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は上記に説明したような従来における防錆鋼板における種々の問題点に鑑みなされたもの

また、種々の防錆顔料を上記皮膜層中に共存させて耐蝕性をより向上させることができ、さらに、Zn粉末を添加して皮膜層に導電性を付与し、かつ、耐蝕性を向上させることができる。

本発明に係る加工性に優れた防錆鋼板に使用される亜鉛系めっき層を設けた鋼板としては、亜鉛単層めっき鋼板、亜鉛合金めっき鋼板およびこれらの多層めっき鋼板を挙げることができる。

皮膜層には、樹脂成分としてウレタン系樹脂或いはウレタン系樹脂と他の樹脂、例えば、エポキシ、アクリル、フェノール等の各樹脂との混合物を挙げることができる。

このウレタン系樹脂と二酸化珪素はシリコンカップリング剤により複合物質としてもよく、また、混合物質としてもよい。

ここにいうポウレタン樹脂とは、有機ポリイソシアネートと多価ヒドロキシ化合物および多価アミノ化合物との反応物である。

有機ポリイソシアネートとしては、

トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン

であり、本発明者が鋭意研究を行なった結果、優れた皮膜密着性を有する加工性に優れた防錆鋼板を開発したのである。

[問題点を解決するための手段]

本発明に係る加工性に優れた防錆鋼板は、

(1)鋼板上に設けられた亜鉛系めっき層の上に、ウレタン系樹脂および二酸化珪素の複合物質または混合物質を主成分とする皮膜層を設けたことを特徴とする加工性に優れた防錆鋼板を第1の発明とし、

(2)鋼板上に設けられた亜鉛系めっき層の上に、ウレタン系樹脂および二酸化珪素の複合物質または混合物質に亜鉛粉末を含有させた物質を主成分とする皮膜層を設けたことを特徴とする加工性に優れた防錆鋼板を第2の発明とする2つの発明よりなるものである。

なお、必要に応じて亜鉛系めっき層とウレタン樹脂および二酸化珪素の複合物質または混合物質を主成分とする皮膜層との間にクロメート層を形成してもよい。

ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族、芳香族、脂環族イソシアネートおよびこれらの二重化、三重化合物がある。

多価ヒドロキシ化合物としては、

ポリアルキレングリコール、ポリアミンポリオール、ポリマーポリオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル系ポリオール、アジペート系ポリオール、フタル酸系ポリオール、ポリカプロラクトン系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール等のポリエステル系ポリオール、トリメチロールプロパン、ブタンジオール等の多価アルコール化合物等がある。

多価アミノ化合物としては、

メチレンオルソクロロアニリン、ジアミノジフェニルメタン、エチレンジアミン、ジエチレントリ

アミン、ヒドラジン、イソホロンジアミン、トリエチレントトラミン等がある。

ポリウレタン樹脂を加工法的に大別すると、

(1)各種有機ポリイソシアネート、多価ヒドロキシ化合物の重合反応により、ウレタンプレポリマーを合成し、加工時に多価アミノ化合物、多価ヒドロキシ化合物、湿気等で樹脂化する熱硬化(常温硬化)性ポリウレタン樹脂。

(2)各種有機ポリイソシアネート、多価ヒドロキシ化合物、多価アミノ化合物等を加工時に混合樹脂化するワンショットポリウレタン樹脂。

(3)各種有機ポリイソシアネート、多価ヒドロキシ化合物の重合反応によりウレタンプレポリマーあるいは、ポリウレタン樹脂を各種溶媒中に溶解希釈した溶媒揮散型(一部湿気硬化型を含む)ポリウレタン樹脂。

(4)各種有機ポリイソシアネート、多価ヒドロキシ化合物の重合反応により得られたポリウレタン樹脂を加工時に熱溶解する熱可塑型ポリウレタン樹脂。

基を含有するウレタンプレポリマー溶液を得た。

別の反応器に600部のメチルエチルケトンと10.7部のジエチントリアミンを入れて均一に混合し、この溶液のなかに、上記のウレタンプレポリマー溶液300部を10~20℃温度で徐々に滴下して加え、ついで50℃の温度で30分間反応して、ポリウレタン尿素ポリアミン溶液を得た。

ついで、この溶液にトリメット酸無水物25.8部を加え、均一に溶解させた後、50℃の温度に昇温して30分間反応させた。

続いて、水650部に10.8部の水酸化ナトリウムを溶解した水溶液を加えて、減圧下にメチルエチルケトンを留去し、水を加えて樹脂分を調整し、濃度30%のエマルジョンを得た。

この水溶性ウレタンエマルジョン(固形成分30%)

： 100重量部

コロイダルシリカ( $\text{SiO}_2$  40wt%)

： 50重量部

蒸留水

： 240重量部

(5)各種有機ポリイソシアネート、多価ヒドロキシ化合物の重合反応の際、親水性基を導入して得られるポリウレタン樹脂、あるいは、ウレタンプレポリマーを水中に乳化するか、または、各種有機ポリイソシアネート、多価ヒドロキシ化合物の重合反応により得られたポリウレタン樹脂、あるいは、ウレタンプレポリマーを界面活性剤かコロイド剤を用いて、強制的に乳化する水添系ポリウレタン樹脂。

等がある。

[実施例]

本発明に係る加工性に優れた防錆の実施例を説明する。

実施例 1

減圧脱水したポリテトラメチレンエーテルグリコール(OH. V. 55.3)202部に101部のメチルエチルケトンを加えて均一に混合した後、2,4-および2,6トリレンジイソシアネート80:20の混合物34.8部を加えて、80℃の温度で2時間反応させ、2.48%のイソシアネート

を混合して塗液を作成した。

次いで、この塗液を、脱脂処理およびクロメート処理(無水クロム酸水溶液塗布、195℃/30秒乾燥、全クロム量50mg/m<sup>2</sup>)を施したZn-12%Niめっき鋼板(めっき厚20g/m<sup>2</sup>)に、パーコーターで塗布し、炉温200℃で1分間焼付けることにより、 $\text{SiO}_2$ /ウレタン樹脂=0.40、平均膜厚1.5μmの皮膜層が形成された防錆鋼板を製造した。

このようにして製造された防錆鋼板について、

(1)3コート後の皮膜密着性試験

(2)加工時の皮膜剥離性および加工後の耐蝕性試験

を行なった。

(1)3コート後の皮膜密着性試験

本発明に係る加工性に優れた防錆鋼板にカチオン電着塗料15μm、自動車用中塗り35μm、自動車用上塗り35μmの合計85μmの塗装を行ない、50℃温水に240時間浸漬後2mm直径目付テープ試験を行なった。

その結果、皮膜剥離は認められなかった。

(2)加工時の皮膜剥離性および加工後の耐蝕性試験

第1図に示すドロービード試験装置を用いて加工時の皮膜剥離性を調査した。

引張速度300mm/min、伸びを20%とした。テスト後の摺動部の粘着テープ剥離試験による皮膜剥離量は0.1g/m<sup>2</sup>以下であった。

このドロービード試験後の耐蝕性を以下に示すサイクル試験により調査した。

塩水噴霧試験(35℃×4時間)→乾燥(60℃×2時間)→凝潤(50℃×2時間)→塩水噴霧試験というサイクルを8時間/1サイクルで行なった。

200サイクル後の摺動部210cm<sup>2</sup>当りの最大腐蝕深さは75μmであった。

を混合して塗液を作製した。

実施例1と同様にクロメート処理を行ない、バーコーター塗装により亜鉛粉を50wt%含有する有機複合シリケート皮膜(平均膜厚3.5μm)を得た。

こうして製造された防錆鋼板について実施例1と同様な方法で性能試験を行なった。

(1)3コート後の皮膜密着性試験

皮膜の剥離は認められなかった。

(2)加工時の皮膜剥離性および加工後の耐蝕性試験

皮膜剥離量 0.1g/m<sup>2</sup>以下  
最大腐蝕深さ 20μm

実施例3

溶剤系ポリウレタン樹脂(固形成分10%)  
: 100重量部  
微粉末SiO<sub>2</sub>(平均粒径0.5μm): 5重量部  
ジメチルスルフォアミド : 100重量部

を混合して塗液を作成した。

次いで、この塗液を脱酸処理およびクロメート

2比較例1

水性アクリルエマルジョン(固形成分30%)を使用し、実施例1と同じ方法により処理し、平均膜厚1.5μmの有機複合シリケート(SiO<sub>2</sub>/アクリル樹脂=0.40)皮膜を形成した。

実施例1と同じ方法で性能試験を行なった。

(1)3コート後の皮膜密着性試験

皮膜の75%が剥離した。

(2)加工時の皮膜剥離性および加工後の耐蝕性

皮膜剥離性 3.5g/m<sup>2</sup>  
最大腐蝕深さ 560μm

実施例2

水性ウレタンエマルジョン(固形成分30%)  
: 100重量部  
コロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub> 40%)  
: 50重量部  
亜鉛粉末 : 60重量部  
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン  
: 9重量部  
蒸留水 : 300重量部

処理(無水クロム酸とコロイダルシリカ混合液塗布、200℃×30sec乾燥、全クロム量50mg/m<sup>2</sup>)を施したZn-12%Niめっき鋼板(めっき厚20g/m<sup>2</sup>)にバーコーターで塗布し、炉温200℃で1分間焼付けることによりSiO<sub>2</sub>/ウレタン樹脂=0.5、平均膜厚=0.8μmの皮膜層を有する防錆鋼板を製造した。

このようにして製造された防錆鋼板について以下説明する試験を行った。

(1)3コート後の皮膜密着性試験

本発明に係る加工生に優れた防錆鋼板に、カチオン電着塗料15μm、自動車中塗り塗料35μm、同上塗り塗料35μmの合計85μmの塗装を行い、50℃の温水に240時間浸漬後2mmゴバン目粘着テープ試験を行った。

この結果、皮膜剥離は認められなかった。

(2)加工時の皮膜剥離性および加工後の耐蝕性試験

第1図に示すドロービード試験装置を用いて加工時の皮膜剥離性を調査した。

引張速度 300mm/min、伸びを20%とした。

試験後の摺動部の粘着テープ剝離試験による皮膜剝離量は $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以下であった。

このドロビーダ試験後の耐蝕性を実施例1で実施したのと同じサイクルテストにより評価した。

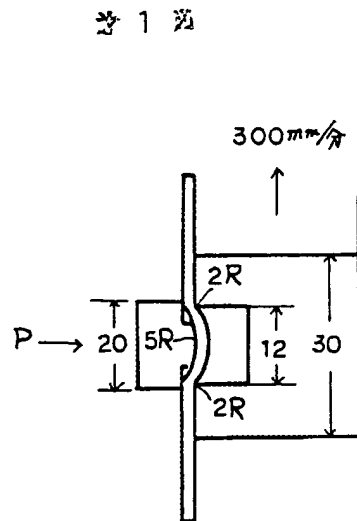
200サイクル後の摺動部210cm当たりの最大浸蝕深さは $85\mu\text{m}$ であった。

#### [発明の効果]

以上説明したように、本発明に係る加工性に優れた防錆鋼板は上記の構成であるから、加工に際しての皮膜密着性に優れた防錆鋼板である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はドロビーダ試験装置の説明図である。



特許出願人 株式会社 神戸製鋼所

代理人 弁理士 丸 木 良 久

